

1751

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

SAUNIER, Jean-Baptiste et al.

Serial No. 09/987,434

Filed: November 14, 2001

For: USE OF 2-(SULPHONYLAMINO) PHENOLS AS COUPLERS
IN OXIDATION COLOURING

* * * * *

Atty. Ref.: 2365-33 #5

Group:

Examiner:

March 29, 2002

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

RECEIVED
APR 03 2002
TC 1700

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. §119 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

Application No.

0014614

Country of Origin

France

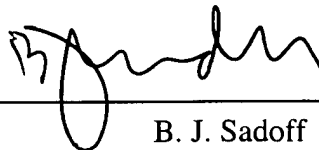
Filed

14/11/2000

Respectfully submitted,

NIXON & VANDERHYE P.C.

By: _____

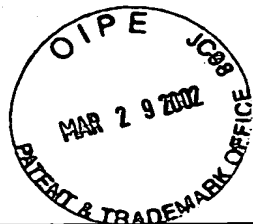


B. J. Sadoff

Reg. No. 36,663

BJS:eaw
1100 North Glebe Road, 8th Floor
Arlington, VA 22201-4714
Telephone: (703) 816-4000
Facsimile: (703) 816-4100

09 987434



RECEIVED

APR 03 2002

TC 1700

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 OCT. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr

<p style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 2px;">Réserve à l'INPI</p> <p>REMISE DES PIÈCES DATE 14 NOV 2000 LIEU 75 INPI PARIS</p> <p>N° D'ENREGISTREMENT 0014614 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</p> <p>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 14 NOV. 2000</p> <p>Vos référ. nces pour ce dossier OA 00329 (facultatif) B 00/1518 FR VLC/ED</p>		<p>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</p> <p>BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE 8, Avenue Percier 75008 PARIS</p>	
<p>Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie</p>			
<p>2 NATURE DE LA DEMANDE</p> <p>Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/></p> <p>Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/></p> <p>Demande divisionnaire <input type="checkbox"/></p> <p style="padding-left: 40px;"><i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____</p> <p style="padding-left: 40px;"><i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____</p> <p>Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____</p>		<p>Cochez l'une des 4 cases suivantes</p>	
<p>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</p> <p>Utilisation de 2-sulphonylamino-phénols comme coupleurs en coloration d'oxydation.</p>			
<p>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</p>		<p>Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____</p> <p>Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____</p> <p>Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____</p> <p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>	
<p>5 DEMANDEUR</p> <p>Nom ou dénomination sociale _____</p> <p>Prénoms _____</p> <p>Forme juridique Société Anonyme</p> <p>N° SIREN _____</p> <p>Code APE-NAF _____</p>		<p><input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</p>	
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 14 NOV 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0014614 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 190600
V s références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B 00/1518 FR	
6 MANDATAIRE Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville N° de téléphone <i>(facultatif)</i> N° de télécopie <i>(facultatif)</i> Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE 8, Avenue Percier 75008 PARIS	
7 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé Paiement échelonné de la redevance		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
A. CASALONGA (bm 92-1044i) Conseil en Propriété Industrielle		L. GUICHET	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

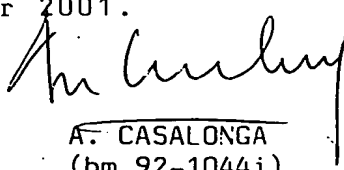
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1./..1

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

02 113 W /260859

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 00/1518 FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0014614	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Utilisation de 2-sulphonylamino-phénols comme coupleurs en coloration d'oxydation.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Société Anonyme dite : L'OREAL			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SAUNIER	
Prénoms		Jean-Baptiste	
Adresse	Rue	19, rue Brézin	
	Code postal et ville	75014	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VIDAL	
Prénoms		Laurent	
Adresse	Rue	7, rue de Rungis	
	Code postal et ville	75013	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris, le 24 Janvier 2001.  A. CASALONGA (bm 92-1044i) Conseil en Propriété Industrielle	

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
31			X	31/01/01	05 FEV. 2001 / C M

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées)

**Utilisation de 2-sulphonylamino-phénols comme coupleurs
en coloration d'oxydation.**

5 L'invention concerne le domaine de la teinture d'oxydation des
fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles
que les cheveux. Plus particulièrement, l'invention est relative à
l'utilisation de certains 2-sulphonylamino-phénols en association avec des
10 précurseurs de colorants d'oxydation pour la teinture d'oxydation des
fibres.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les
cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des
précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des
paraphénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des composés
15 hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement
bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases
d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui,
associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un
processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues
avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou
modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les
métadiamines aromatiques, les méta-aminophénols, les métadiphénols, des
naphthols non cationiques ou encore certains composés hétérocycliques tels
25 que par exemples des coupleurs indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases
d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de
couleurs.

30 La coloration dite "permanente", obtenue grâce à ces colorants
d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences.
Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit
permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une

bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

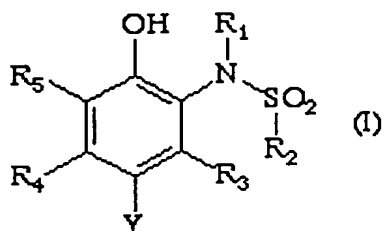
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre
5 d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet BE 803 712, des compositions de teinture d'oxydation contenant des 2-
10 sulphonylamino-phénols nitrés comme colorant direct jaune ou à titre de coupleurs jaunes, en association avec des bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation telles que par exemple la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la paradiméthylaminoaniline, le para-aminophénol, ou le paradiaminoanisole.
15 De telles compositions ne sont cependant pas toujours satisfaisantes, notamment du point de vue de la puissance et de la chromaticité des colorations obtenues.

La demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, qu'il est possible d'obtenir de
20 nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes dans des nuances variant du rouge au bleu, particulièrement chromatiques et brillantes, peu sélectives, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques en associant au moins une base d'oxydation et au moins un
25 coupleur choisi parmi certains 2-sulphonylamino-phénols.

L'invention a donc pour premier objet une composition d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, contenant dans un milieu approprié pour la teinture desdites fibres:

- 30 - au moins une base d'oxydation;
 - et au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) suivante et/ou leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle:

5 • R_1 représente un atome d'hydrogène; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène; ledit radical R_1 ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

15 • R_2 représente un atome d'hydrogène; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène; ledit radical R_2 ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

25 • R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène; un radical comportant de 1 à 20 atomes de

carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso; et étant entendu que R_1 ne peut représenter un radical hydroxyle, thio ou amino; et étant entendu que les radicaux R_1 , R_2 et R_3 ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison -NH-NH-;

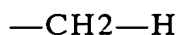
• Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; un groupement $-\text{OR}_4$, $-\text{SR}_4$ ou $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}_4$ dans lesquels R_4 représente un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe : halogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical phényle, éventuellement substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe alkyle en $\text{C}-\text{C}_4$, trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en C_1-C_4 , halogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, aminoalkyle en C_1-C_4 ; un radical benzyle.

Comme indiqué précédemment, la composition de teinture d'oxydation contenant le ou les composés de formule (I) conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes dans des nuances variant du rouge au bleu et présentant de plus une ténacité remarquable aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis-à-vis de l'action des intempéries, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

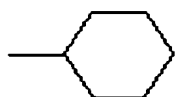
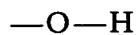
L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale.

5 Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué qu'un ou plusieurs des atomes de carbone du ou des radicaux R_1 à R_n peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 et/ou que lesdits radicaux R_1 à R_n peuvent contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :

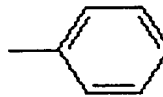
10



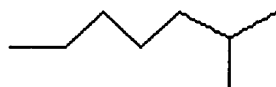
peut devenir



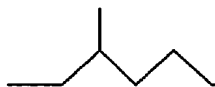
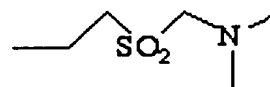
peut devenir



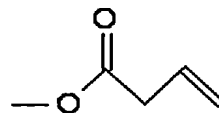
15



peut devenir



peut devenir



20

Selon l'invention, R , désigne de préférence un atome d'hydrogène; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 , tels que définis ci-après.

25

Selon l'invention, on entend par groupement A_1 un radical hydrocarboné en C_1 - C_8 , linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement A_2 , un groupement A_3 , un

groupelement A₂, être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements N-alkyl(C₁-C₃)amino, N-alkyl(C₁-C₃)-N-alkyl(C₁-C₃)amino, alcoxy(C₁-C₆), oxo, alcoxycarbonyl, acyloxy, amide, acylamino, uréyl, sulfoxy, sulfonyl, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyl, fluoro ou chloro.

On entend par groupelement A₂, un groupelement aromatique de type phényle, benzyle ou naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyl, et cyano.

On entend par groupelement A₃ des groupements hétéroaromatiques choisis parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazolotriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, substitués éventuellement par 1 à 3 radicaux choisis parmi les alkyles en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C₁-C₄, carboxy, alcoxycarbonyl, halogène, amido, amino, hydroxy.

On entend par groupelement A₄, un cycloalkyle en C₃-C₆, un radical norbornanyle, portant éventuellement une double liaison et éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux définis par alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C₁-C₄, carboxy, alcoxycarbonyl, halogène, amido, amino, hydroxy.

On entend par groupelement A₅ un hétérocycle défini par dihydrofuranyle, tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidinone-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-

oneyle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, iminothiolane, dioxolanyle, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyle, pyrazinyle, pipérazinyle, et azépinye.

Parmi ces substituants, R₁ représente de préférence un atome d'hydrogène; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyle; un groupement 2-hydroxéthyle, 2-méthoxyéthyle, ou 2-éthoxyéthyle.

De façon encore plus préférentielle, R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Selon l'invention, R₂ désigne de préférence un atome d'hydrogène, un groupement amino; un groupement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅ tels que définis précédemment, éventuellement séparés du soufre (en position 8) de la fonction sulfonamide du composé de formule (I) par un groupement -NH, ou -N-alkyl(C₁-C₃)-.

Parmi ces substituants, R₃ désigne de préférence un radical choisi dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, phényle, éthoxy, amino et diméthylamino.

De façon encore plus préférentielle, R₃ représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino.

Selon l'invention, R₄ et R₅, identiques ou différents, désignent de préférence un atome d'hydrogène ou d'halogène; un groupement hydroxyle ou amino; un groupement A₁, A₂, ou A₃ tels que définis précédemment; un groupement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅ tels que définis précédemment et séparés du noyau phénolique de la formule (I) par un atome d'oxygène ou par un groupement -NH-, -N-alkyl(C₁-C₃)-, O(CO)-, -NH(CO)-, -N-alkyl(C₁-

$C_3)(CO)-$, $-NH[C=NH]-$, $-NH(CO)NH-$, $-NH(CO)N-alkyl(C_1-C_3)-$, $-NH(CO)O-$, $-NHSO_2-$, $-NHSO_2NH-$, ou $-NHSO_2N-alkyl(C_1-C_3)-$.

Parmi ces substituants, R, représente de préférence un atome d'hydrogène ou de chlore; un radical méthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle; un radical hydroxy, méthoxy, acétoxy; un radical amino, méthylamino, 2-hydroxyéthylamino; un groupement $-NH(CO)R$, dans lequel R, représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G2) constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yle, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle; phényle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxy-benzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle; tétrahydrofuran-2-yle, furan-2-yle, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yle, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yle, thiophène-2-yle, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yle, 2,5-dichlorothiophène-3-yle, benzothiophène-2-yle, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yle, 5-méthylisoxazole-3-yle, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yle, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yle, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yle, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yle, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yle, indole-3-ylcarboxyle, pyridinyle, chloropyridinyle, dichloropyridinyle, 5-(bromo)pyridin-3-yle, piperazin-2-yle, quinoxal-2-yle; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-

diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-
 5 (2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy, hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy,
 10 vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yl, benzyloxy; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, allylamino, 2-
 15 chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-
 20 pyrolidinyle, et 4-morpholinyle; ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_s$, dans lequel R_s représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G1) tel que défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle, R_s représente un atome d'hydrogène; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy,
 25 méthoxy, amino, ou méthylamino; un groupement -NH(CO)R_s , dans lequel R_s est choisi dans le groupe (G3) constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, allyle, phenyle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, piperazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl,
 30 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrolidinyle, et 4-morpholinyle; ou un

groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, benzènesulfonylamino ou diméthylaminosulfonylamino.

Parmi ces substituants, R, représente de préférence un atome d'hydrogène ou de chlore; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, ou méthylaminométhyle; un groupement hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino; un groupement -NH(CO)R_{10} , dans lequel R_{10} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G2) défini ci-dessus; ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_{11}$, dans lequel R_{11} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G1) défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle, R, représente un atome d'hydrogène ou de chlore; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino; un groupement -NH(CO)R_{12} , dans lequel R_{12} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G3) défini ci-dessus; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, benzènesulfonylamino ou diméthylaminosulfonylamino.

Selon l'invention, R, est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène ou d'halogène; un groupement A_1 , A_2 , ou A_3 , tels que définis précédemment; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 , tels que définis précédemment et séparés du noyau phénolique des composés de formule (I) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement -NH- , $\text{-N-alkyl(C}_1\text{-C}_3\text{)-}$, -NH(CO)- , $\text{-N-alkyl(C}_1\text{-C}_3\text{)(CO)-}$, -NH[C=NH]- , -NH(CO)NH- , $\text{-NH(CO)N-alkyl(C}_1\text{-C}_3\text{)-}$, ou -NH(CO)O- .

Parmi ces substituants, R, représente de préférence un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome; un radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, méthoxy, acétoxy, ou méthylamino; un groupement -NH(CO)R_{13} , dans lequel R_{13} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G2) défini ci-dessus; ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_{14}$, dans lequel R_{14} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G1) défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle, R, représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor, un groupement méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, méthoxy, méthylamino; un groupement -NH(CO)R₁, dans lequel R₁, représente un des radicaux énumérés dans le
 5 groupe (G3) défini ci-dessus; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, benzènesulfonylamino ou diméthylaminosulfonylamino.

Selon l'invention, Y est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor ou de brome; un groupement méthoxy,
 10 éthoxy, propoxy, benzyloxy, ou phénoxy; ou un groupement -OCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂CH₂N(CH₃)₂, -OCH₂(CO)OH, -OCH₂(CO)OCH₃, -OCH₂(CO)OC₂H₅, -SCH₂CH₂CO₂H, ou -NHSO₂CH₃.

De façon encore plus préférentielle, Y est choisi parmi un atome d'hydrogène, ou de chlore; un groupement méthoxy, -OCH₂(CO)OH, ou -
 15 OCH₂(CO)OCH₃.

Parmi les composés de formule (I), on préfère particulièrement ceux dans lesquels :

- i) -R₁ représente un atome d'hydrogène;
 -R₂ représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino;
- 20 -R₃ représente un radical hydroxy, amino, ou méthylamino; un groupement -NH(CO)R₄, dans lesquels R₄, représente un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par les radicaux méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyle; méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, et
- 25 diméthylaminosulfonylamino;
 -R₅ représente un atome d'hydrogène ou de chlore; ou un groupement méthyle;
 -R₆ représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor; ou un groupement méthyle;
- 30 -Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore; ou un groupement méthoxy, ou -OCH₂(CO)OCH₃;
- ii) -R₁ représente un atome d'hydrogène;
 -R₂ représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino;

-R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

-R₂ représente un groupement hydroxy, amino, méthylamino, ou -NH(CO)R₁, dans lesquels R₁ représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G4) défini ci-dessus; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino;

-R₃ représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, ou un groupement méthyle, méthoxy, ou méthylamino;

-Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou -OCH₂(CO)OCH₃;

iii) -R₁ représente un atome d'hydrogène;

-R₂ représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino;

-R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

-R₄ représente un atome d'hydrogène ou de chlore, un radical méthyle, méthoxy, ou méthylamino;

-R₅ représente un groupement méthylamino, ou -NH(CO)R₁, dans lequel R₁ représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G4) défini ci-dessus; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino;

-Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore; ou un groupement méthoxy, ou -OCH₂(CO)OCH₃;

iv) -R₁ représente un atome d'hydrogène;

-R₂ représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino;

-R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

-R₄ représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un radical méthyle;

-R₅ représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor; ou un radical méthyle;

-Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou -OCH₂(CO)OCH₃.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessous, on peut citer :

- le N-(2-hydroxy-phényl)-méthanesulfonamide;

- le N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-méthanesulfonamide;

- le N-(2-hydroxy-4-amino-phényl)-méthanesulfonamide;

- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- 5 - le N-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- 10 - le N-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- 15 - le N-(2-hydroxy-6-amino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-6-acétylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4,6-diamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phényl)-méthanesulfonamide;
- 20 - le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- 25 - le N-(2-hydroxy-3-méthanesulfonylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-amino-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
- 30 - le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;

- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
- 5 - le N-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
- 10 - le N-(2-hydroxy-6-amino-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-6-acétylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4,6-diamino-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phényl)-benzènesulfonamide;
- 15 - le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phényl)benzènesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3-benzènesulfonylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
- 20 et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formules (I) conformes à l'invention peuvent être préparés selon des méthodes bien connues de l'état de la technique et décrites, par exemple, dans les demandes de brevets ou brevets EP 0 718 277, EP 0 576 172, US 4 250 246, DE 2 906526, US 4 200 466, US 4 004 25 028, US 3 920 444, DE 2 156 480, US 3 660 487.

Le ou les composés de formules (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce 30 poids.

La composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention contient une ou plusieurs bases d'oxydation qui sont de préférence choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation

et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement
 5 citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylène diamine, la 2-chloroparaphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6 diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6 diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5 diméthyl paraphénylènediamine, la N, N diméthyl paraphénylènediamine, la N, N diéthyl paraphénylènediamine, la N, N
 10 dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -
 15 hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N, N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -
 20 hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-
 25 isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -
 30 acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-

bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl-aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino
 5 pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le
 10 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-
 15 amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005
 20 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs
 25 utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -

hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisable dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

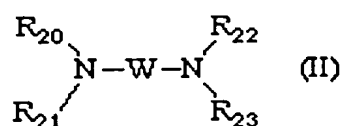
Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante:



dans laquelle W est un reste propylène substitué ou non substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆; R₂₀, R₂₁, R₂₂ et R₂₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les

tyrosynases et les oxydoréductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose-oxydases, les glycérol-oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a enfin pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

Chacun des essais détaillés ci-dessous correspond à l'utilisation des bases 1 à 5 suivantes et des coupleurs 1 à 4 suivants du type 2-sulphonylamino-phénol de formule (I):

- 5 Coupleur 1 : N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-méthanesulfonamide;
 Coupleur 2 : N-(4-amino-2hydroxy-phényl)-méthanesulfonamide;
 Coupleur 3 : N-(4-amino-2hydroxy-phényl)-benzènesulfonamide;
 Coupleur 4 : N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-benzènesulfonamide.
- 10 Base 1 : paraphénylènediamine;
 Base 2 : para-aminophénol
 Base 3 : 4,5 diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, 2HCl
 Base 4 : pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamino, 2HCl;
 15 Base 5 : N, N-bis hydroxyéthyl paraphénylènediamine, sulfate.

A partir de ces base et coupleurs, on prépare des compositions tinctoriales comprenant (teneur en gramme):

Coupleur	(*)
base	(*)
Alkyl (C8/C10 50/50) polyglucoside en solution aqueuse à 60% tamponnée	5,4 g
Alcool éthylique 96 degrés dénaturé	18 g
Alcool benzylique	1,8 g
Polyéthylène glycol (8 OE)	2,7 g
Acide diéthylène triamine pentacétique, sel pentasodique en solution aqueuse à 40%	1,08 g
métabisulfite de sodium en poudre	0,585 g
ammoniaque	10 g
Eau déminéralisée	qsp 100 g

(*) les quantités de coupleur et de base utilisées sont indiquées dans les tableaux ci dessous.

5

Exemples	1	2	3	4	5
Coupleur 1	0,603 g	0,603 g	0,603 g	0,603 g	0,603 g
Base 1	0,32 g	-	-	-	-
Base 2	-	0,33 g	-	-	-
Base 3	-	-	0,63 g	-	-
Base 4	-	-	-	0,66 g	-
Base 5	-	-	-	-	0,89 g

Exemples	6	7	8	9	10
Coupleur 2	0,89 g	0,89 g	0,89 g	0,89 g	0,89 g
Base 1	0,32 g	-	-	-	-
Base 2	-	0,33 g	-	-	-
Base 3	-	-	0,63 g	-	-
Base 4	-	-	-	0,66 g	-
Base 5	-	-	-	-	0,89 g

Exemples	11	12	13	14	15
Coupleur 3	0,79 g	0,79 g	0,79 g	0,79 g	0,79 g
Base 1	0,32 g	-	-	-	-
Base 2	-	0,33 g	-	-	-
Base 3	-	-	0,63 g	-	-
Base 4	-	-	-	0,66 g	-
Base 5	-	-	-	-	0,89 g

Exemples	16	17	18	19	20
Coupleur 4	0,78 g	0,78 g	0,78 g	0,78 g	0,78 g
Base 1	0,32 g	-	-	-	-
Base 2	-	0,33 g	-	-	-
Base 3	-	-	0,63 g	-	-
Base 4	-	-	-	0,66 g	-
Base 5	-	-	-	-	0,89 g

5 A chacune des compositions tinctoriales ainsi obtenues, on a mélangé une quantité égale d'une composition oxydante constituée par une solution d'eau oxygénée à 20 volumes (6 % en poids) et présentant un pH d'environ 3.

10 Chaque mélange ainsi obtenu présentait un pH d'environ 9,5 et a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, puis séchées.

On a ensuite déterminé la hauteur de ton et les reflets de la coloration obtenue. On obtient alors les résultats suivants :

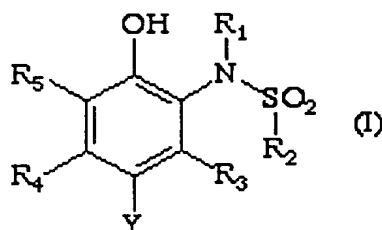
Exemples	Coupleur	Base	Hauteur de ton et Reflets
1	Coupleur 1	Base 1	Blond foncé cendré
2		Base 2	Blond très clair doré cendré
3		Base 3	Blond très clair irisé cendré
4		Base 4	Blond foncé violine
5		Base 5	Blond vert bleuté
6	Coupleur 2	Base 1	Blond foncé acajou cendré
7		Base 2	Blond très clair doré cendré
8		Base 3	Blond foncé rouge cendré
9		Base 4	Blond très clair cendré nacré
10		Base 5	Châtain clair cendré intense
11	Coupleur 3	Base 1	Blond foncé acajou nacré
12		Base 2	Blond cuivré nacré cendré
13		Base 3	Blond nacré rouge
14		Base 4	Blond foncé acajou rouge
15		Base 5	Blond cendré bleu mat
16	Coupleur 4	Base 1	Blond foncé cendré mat
17		Base 2	Blond doré nacré
18		Base 3	Blond très clair acajou cendré
19		Base 4	Châtain clair violine
20		Base 5	Châtain clair vert bleuté

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée en ce qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture desdites fibres :

-au moins une base d'oxydation;

5 -et au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) suivante et/ou leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

10 • R₁ représente un atome d'hydrogène; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone
15 peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène; ledit radical R₁ ne comportant pas de liaisons peroxyde
20 ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

 • R₂ représente un atome d'hydrogène; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs
25 liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des

groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène; ledit radical R_1 ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

• R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso; et étant entendu que R_1 ne peut représenter un radical hydroxyle, thio ou amino; et étant entendu que les radicaux R_1 , R_2 et R_3 ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison $-\text{NH}-\text{NH}-$;

• Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; un groupement $-\text{OR}_4$, $-\text{SR}_4$ ou $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}_4$ dans lesquels R_4 représente un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe : halogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_6 , amino, aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical phényle, éventuellement substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe alkyle en C_1-C_6 , trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en C_1-C_6 , halogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_6 , amino, aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical benzyle.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans lesdits composés de formules (I), R_1 désigne un atome d'hydrogène; un groupement A, constitué par un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou

ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement A₂, A₄, et A₆ tels que définis ci-après, être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis

5 parmi les groupements N-alkyl(C₁-C₃)amino, N-alkyl(C₁-C₃)-N-alkyl(C₁-C₃)amino, alcoxy(C₁-C₆), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy, sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro; un groupement A₂ constitué par

10 un groupement aromatique de type phényle ou naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle, et cyano; un

15 groupement A₄ constitué par des groupements hétéroaromatiques choisis parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazoltriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle,

20 pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, substitués éventuellement par 1 à 3 radicaux choisis parmi les alkyle en C₁-C₃ linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C₁-C₃, carboxy, alcoxycarbonyle, halogène, amido,

25 amino, hydroxy; un groupement A₆ constitué par un radical cycloalkyle en C₃-C₆, un radical norbornanyle, portant éventuellement une double liaison et éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux définis par alkyle en C₁-C₃ linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C₁-C₃, carboxy, alcoxycarbonyle, halogène, amido, amino, hydroxy; un groupement A₆ constitué un hétérocycle choisi parmi les cycles dihydrofuranyle,

30 tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidinone-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-oneyle, oxazolanethione,

thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, iminothiolane, dioxolanyle, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyle, pyrazinyle, pipérazinyle, et azépinyle.

5 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que R₁ représente un atome d'hydrogène; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle,
10 6-chloropipéronyle 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyle; un groupement 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle, ou 2-éthoxyéthyle.

 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que dans lesdits composés de formule (I), R₂ désigne un
15 atome d'hydrogène; un groupement amino; un groupement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅ tels que définis à la revendication 2, lesdits groupements étant éventuellement séparés du soufre, situé en position 8, de la fonction sulfonamide dudit composé de formule (I) par un groupement -NH, ou -N-alkyl(C₁-C₃)-.

20 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que R₂ désigne un radical choisi dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, phényle, éthoxy, amino et diméthylamino.

 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que dans lesdits composés de formule (I) R₃ et R₄,
25 identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou d'halogène; un groupement hydroxyle ou amino; un groupement A₁, A₂, ou A₃ tels que définis à la revendication 2; un groupement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅ tels que définis à la revendication 2 et séparés du noyau phénolique de ladite
30 formule (I) par un atome d'oxygène ou par un groupement -NH-, -N-alkyl(C₁-C₃)-, O(CO)-, -NH(CO)-, N-alkyl(C₁-C₃)(CO)-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)N-alkyl(C₁-C₃)-, -NH(CO)O-, -NHSO₂-, -NHSO₂NH-, ou -NHSO₂N-alkyl(C₁-C₃)-.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que R, représente un atome d'hydrogène ou de chlore; un radical méthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle; un radical hydroxy, méthoxy, acétoxy; un radical

5 amino, méthylamino, 2-hydroxyéthylamino; un groupement -NH(CO)R, dans lequel R, représente un radical choisi dans le groupe (G2) constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-

10 cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yle, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle; phenyle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-

15 diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-1-yle, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxy-benzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-

20 naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle; tétrahydrofuran-2-yle, furan-2-yle, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yle, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yle, thiophène-2-yle (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yle, 2,5-dichlorothiophène-3-yle, benzothiophène-2-yle, 3-chlorobenzothiophène-2-yle, isoxazole-5-yle, 5-méthylisoxazole-3-yle, 3,5-diméthylisoxazole-4-yle,

25 1,3-diméthylpyrazole-5-yle, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yle, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yle, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yle, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yle, indole-3-ylcarboxyle, pyridinyle, chloropyridinyle, dichloropyridinyle, 5-(bromo)pyridin-3-yle, piperazin-2-yle, quinoxal-2-yle; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-

30 tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle,

acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy, hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrolidinyle, et 4-morpholinyle; ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_s$, dans lequel R_s représente un radical choisi dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que R_1 représente un atome d'hydrogène ou de chlore; un groupement Z; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, ou méthylaminométhylé; un groupement hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino; un groupement -NH(CO)R_{10} , dans lequel R_{10} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G2) tel que défini à la revendication 7; ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_{11}$, dans lequel R_{11} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que dans lesdits composés de formule (I), R_1 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène; un groupement A_1 , A_2 , ou A_3 tels que définis à la revendication 2; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , ou A_5 tels que définis à la revendication 2 et séparés du noyau phénolique des composés

de formule (I) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement-NH-, -N-alkyl(C₁-C₃)-, -NH(CO)-, -N-alkyl(C₁-C₃)(CO)-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)N-alkyl(C₁-C₃)-, ou -NH(CO)O-.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que
- 5 R, représente un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome; un radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, méthoxy, acétoxy, ou méthylamino; un groupement -NH(CO)R₁₁, dans lequel R₁₁, représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G2) tel à la revendication 7; ou un
- 10 groupement -NHSO₂R₁₁, dans lequel R₁₁, représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que dans lesdits composés de formule (I), Y désigne un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor ou de brome; un groupement
- 15 méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, ou phénoxy; ou un groupement -OCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂CH₂N(CH₃)₂, -OCH₂(CO)OH, -OCH₂(CO)OCH₃, -OCH₂(CO)OC₂H₅, -SCH₂CH₂CO₂H, ou -NHSO₂CH₃.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que les composés de formule (I) sont choisis parmi
- 20 ceux dans lesquels :

i) -R₁ représente un atome d'hydrogène;

-R₂ représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino;

- R₃ représente un radical hydroxy, amino, ou méthylamino; un groupement -NH(CO)R₁₆, dans lesquels R₁₆, représente un radical choisi dans
- 25 le groupe (G4) constitué par les radicaux méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyle; méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, et diméthylaminosulfonylamino;

- R₄ représente un atome d'hydrogène ou de chlore; ou un groupement
- 30 méthyle;

-R, représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor; ou un groupement méthyle;

-Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore; ou un groupement méthoxy, ou $-\text{OCH}_2(\text{CO})\text{OCH}_3$;

5 ii) -R, représente un atome d'hydrogène;

-R, représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino;

-R, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

10 -R, représente un groupement hydroxy, amino, méthylamino, ou $-\text{NH}(\text{CO})\text{R}_1$, dans lesquels R_1 , représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G4) défini ci-dessus; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino;

-R, représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, ou un groupement méthyle, méthoxy, ou méthylamino;

15 -Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou $-\text{OCH}_2(\text{CO})\text{OCH}_3$;

iii) -R, représente un atome d'hydrogène;

-R, représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino;

-R, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

20 -R, représente un atome d'hydrogène ou de chlore, un radical méthyle, méthoxy, ou méthylamino;

-R, représente un groupement méthylamino, ou $-\text{NH}(\text{CO})\text{R}_1$, dans lequel R_1 , représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G4) défini ci-dessus; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino;

25 -Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore; ou un groupement méthoxy, ou $-\text{OCH}_2(\text{CO})\text{OCH}_3$;

iv) -R, représente un atome d'hydrogène;

-R, représente un radical méthyle, éthyle, phényle ou diméthylamino;

-R, représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

-R₁ représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un radical méthyle;

-R₂ représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor; ou un radical méthyle;

5 -Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou -OCH₂(CO)OCH₃.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que les composés de formule (I) sont choisis parmi :

- le N-(2-hydroxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- 10 - le N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-amino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- 15 - le N-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phényl)-méthanesulfonamide;
- 20 - le N-(2-hydroxy-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide
- le N-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phényl)-méthanesulfonamide;
- 25 - le N-(2-hydroxy-6-amino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-6-acétylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4,6-diamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phényl)-méthanesulfonamide;
- 30 - le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-

- phényl)méthanesulfonamide;
- le N-(2-hydroxy-3-méthanesulfonylamino-phényl)-méthanesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-benzènesulfonamide;
 - 5 - le N-(2-hydroxy-4-amino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
 - 10 - le N-(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
 - 15 - le N-(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phényl)-benzènesulfonamide;
 - 20 - le N-(2-hydroxy-6-amino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-6-acétylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4,6-diamino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phényl)-benzènesulfonamide;
 - 25 - le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
 - le N-(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phényl)benzènesulfonamide;
 - 30 - le N-(2-hydroxy-3-benzènesulfonylamino-phényl)-benzènesulfonamide;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le ou les composés de formules (I) et/ou le ou

leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

10 16. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé en ce que l'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, et en ce que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

15 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels et les enzymes.

20 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que les enzymes sont choisies parmi les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases.

25 19. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15 et un second compartiment renferme une composition oxydante

acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxyle, hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrolidinyle, et 4-morpholinyle; ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_s$, dans lequel R_s représente un radical choisi dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que R_s représente un atome d'hydrogène ou de chlore; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, ou méthylaminométhyle; un groupement hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino; un groupement -NH(CO)R_{10} dans lequel R_{10} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G2) tel que défini à la revendication 7; ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_{11}$ dans lequel R_{11} représente un des radicaux énumérés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que dans lesdits composés de formule (I), R_s désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène; un groupement A_1 , A_2 , ou A_3 tels que définis à la revendication 2; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 tels que définis à la revendication 2 et séparés du noyau phénolique des composés

THIS PAGE BLANK (USPTO)